

541,104

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Mai 2005 (19.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/044208 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004632

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Mai 2004 (03.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 47 242.8 10. Oktober 2003 (10.10.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMENDER
Jürgen** [DE/DE]; Heinrich-Rühl-Strasse 38a, 64331 Weit-
erstadt (DE). **BRAUN, Petra** [DE/DE]; Schluckenauer
Strasse 14, 64839 Münster (DE). **ENGLISCH, Wolfram**
[DE/DE]; Freitaler Strasse 3b, 01728 Bannewitz (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DYE-CONTAINING PELLETS FOR DYEING KERATIN FIBRES

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFHALTIGE PELLETS ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN

(57) Abstract: The invention relates to dye-containing pellets which are produced by (a) homogeneously mixing an initial substance containing at least one type of natural and/or synthetic dye with a suitable substrate and by subsequently coating with a suitable encapsulation material, or (b) by coating the suitable substrate with the mixture of at least one type of natural and/or synthetic dye with at least one type of the suitable encapsulation material. The use of the inventive pellets for producing dyes for keratin fibres and dyes based on said pellets is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft farbstoffhaltige Pellets, welche (a) durch homogenes Vermischen eines mindestens einen natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff enthaltenden Ausgangsstoffes mit einem geeigneten Trägermaterial und anschließende Beschichtung mit einem geeigneten Verkapselungsmaterial oder (b) durch Beschichtung eines geeigneten Trägermaterials mit einer Mischung aus mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff und mindestens eines geeigneten Verkapselungsmaterials erhalten werden, die Verwendung dieser Pellets zur Herstellung von Färbemitteln für Keratinfasern sowie Färbemittel auf der Basis dieser Pellets.

WO 2005/044208 A1

B e s c h r e i b u n g

Farbstoffhaltige Pellets zum Färben von Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind farbstoffhaltige Pellets, die durch ein spezielles Herstellungsverfahren erhalten werden, sowie die Verwendung dieser Pellets zur Färbung von Keratinfasern.

Farbstoffe, die üblicherweise für die Färbung von Keratinfasern eingesetzt werden, sind sogenannte Direktzieher, Nitrofarbstoffe und Pigmentfarbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die als farblose Entwickler-/Kupplervorstufen vorliegen.

Nach dem Stand der Technik hergestellte Färbemittel werden in üblichen Darreichungsformen angeboten. Diese Darreichungsformen variieren von flüssigen bis zu creme- und wachsartigen Produkten. Auch Aerosole, beispielsweise sogenannte Schaumhaarfärbemittel, finden Anwendung. Ebenso sind nach dem Stand der Technik pulverförmige Farben auf dem Markt, die vor der Anwendung mit einem wässrigen Medium gemischt werden müssen.

Die vorgenannten Mittel sind jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigend. So wird zum Beispiel bei staubfreien, ölversetzten Pulvern durch die eingesetzten Öle die Produktleistung beeinträchtigt, während bei Einsatz von reaktiven Farbstoffen und Rohstoffen sowohl bei Pulvern als auch bei flüssigen Systemen Probleme im Hinblick auf die Lagerstabilität auftreten.

Überraschenderweise konnte mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens, welches unter Zuhilfenahme geeigneter Träger- und Verkapselungsmaterialien (Coating) durchgeführt wird, ein farbstoffhaltiges Pellet zum

Färben keratinischer Fasern entwickelt werden, welches die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist und zudem eine bessere Dosierbarkeit sowie Multicolor-Effekte ermöglicht.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein farbstoffhaltiger Pellet, welcher (a) durch homogenes Vermischen eines mindestens einen natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff enthaltenden Ausgangsstoffes mit einem geeigneten Trägermaterial und anschließende Beschichtung mit einem geeigneten Verkapselungsmaterial oder (b) durch Beschichtung eines geeigneten Trägermaterials mit einer Mischung aus mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff und mindestens eines geeigneten Verkapselungsmaterials erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Pellets werden nach dem in der *Anlage 1* schematisch dargestellten Verfahren mittels Extrudertechnologie [Pellets gemäß (a)] oder nach dem in der *Anlage 2* schematisch dargestellten Top-Spray-Verfahren [Pellets gemäß (a) oder (b)] hergestellt.

1. Herstellung mittels Extrudertechnologie:

Hierzu wird in einem Vertikalgranulierer (Rotordrehzahl = 50 bis 200 U/min, vorzugsweise etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = 750 bis 1250 U/min, vorzugsweise etwa 1000 U/min) bei Raumtemperatur (15 bis 35 °C) durch Trockenmischen und anschließendes Nassmischen der Farbstoffmasse mit den Trägermaterialien und ggfs. Antioxidantien und weiteren Hilfsstoffen eine Grundmasse hergestellt. Anschließend wird diese Grundmasse in einem Extruder (Drehzahl = 15 bis 50 U/min, vorzugsweise etwa 25 bis 30 U/min; Lochgröße der Siebe = etwa 0,01 bis 5 mm; vorzugsweise 0,1 bis 3 mm und insbesondere 0,6 bis 1 mm) extrudiert und das so erhaltene Granulat in einem Pelletizer (Drehzahl = 400 bis 800 U/min; vorzugsweise etwa 500 bis 600 U/min) verrundet. Das Granulat wird sodann bei einer Produkttemperatur von 20 bis 60 °C

(vorzugsweise 30 bis 55 °C) getrocknet (Zulufttemperatur vorzugsweise etwa 70 bis 80 °C) und anschließend (ggfs. nach vorherigem Erwärmen auf 40-50 °C) mit Hilfe des Wirbelschichtverfahrens (Sprühdrate vorzugsweise gleich etwa 5 bis 20 g/min; Sprühluftdruck vorzugsweise gleich etwa 1,5 bis 2,5 bar) gecoatet, wobei die Menge an verwendetem Verkapselungsmaterial (bezogen auf die Menge des zu coatenden Granulats) 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 15 Gewichtsprozent, beträgt. Abschließend wird das Produkt getrocknet (Produkttemperatur max. etwa 51 °C).

2. Herstellung mittels Top-Spray-Verfahren:

- (a) Hierzu wird in einem Wirbelschichtgranulierer/Coater (Rotordrehzahl = 50 bis 200 U/min, vorzugsweise etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = 750 bis 1250 U/min, vorzugsweise etwa 1000 U/min) bei Raumtemperatur (15 bis 35 °C) die Farbstoffmasse mit den Trägermaterialien und ggfs. Antioxidantien und weiteren Hilfsstoffen vermischt. Anschließend wird die so erhaltene Grundmasse temperiert (Produkttemperatur max. etwa 34 °C), sodann granuliert und anschließend gecoatet (Sprühdrate vorzugsweise gleich etwa 6 bis 20 g/min; Sprühluftdruck vorzugsweise gleich etwa 0,25 bis 0,75 bar), wobei die Menge an verwendetem Verkapselungsmaterial (bezogen auf die Menge des zu coatenden Granulats) 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 10 Gewichtsprozent, beträgt. Falls erforderlich wird das Produkt abschließend getrocknet (Produkttemperatur max. etwa 60 °C).
- (b) Hierzu werden in einem Wirbelschichtgranulierer/Coater (Rotordrehzahl = 50 bis 200 U/min, vorzugsweise etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = 750 bis 1250 U/min, vorzugsweise etwa 1000 U/min) bei Raumtemperatur (15 bis 35 °C) die Trägermaterialien und ggfs. Antioxidantien und weiteren Hilfsstoffe miteinander vermischt. Anschließend wird die so erhaltene Grundmasse temperiert (Produkttemperatur max.

etwa 34 °C), sodann granuliert und anschließend mit einer Lösung/Dispersion der Farbstoffe in einem geeigneten Verkapselungsmaterial gecoatet (Sprühdrate vorzugsweise gleich etwa 6 bis 20 g/min; Sprühluftdruck vorzugsweise gleich etwa 0,25 bis 0,75 bar) gecoatet, wobei die Menge an verwendetem Verkapselungsmaterial (bezogen auf die Menge des zu coatenden Granulats) 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 20 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 10 Gewichtsprozent, beträgt. Falls erforderlich wird das Produkt abschließend getrocknet (Produkttemperatur max. etwa 57 °C).

Geeignete Trägermaterialien für die farbstoffhaltigen Pellets sind pulvrige, mikrokristalline Substanzen die die Farbstoffe in einen physikalischen Zustand versetzen, der es erlaubt, das Verfahren zum Coaten der Pellets mit geeigneten Verkapselungsmaterialien durchzuführen.

Geeignete Trägermaterialien sind insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Dextrose, Oligosaccharide, mikrokristalline Cellulose-Derivate, wie zum Beispiel Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Nonoxynol-Hydroxyethyl-cellulose und Cetyl-Hydroxyethylcellulose oder physikalisch beziehungsweise chemisch modifizierte Stärken oder Stärkederivate, wie zum Beispiel Stärkeester (beispielsweise acetylierte Stärken), Stärkeether (beispielsweise hydroxyalkylierte Stärken), Dialdehydstärken, Dicarboxylstärken, Distärkephosphate, Hydroxyalkylstärkephosphate oder Hydroxyalkylstärken, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 C-Atome enthalten. Geeignet sind auch quervernetzte Stärkeether, wie zum Beispiel solche mit den INCI-Bezeichnungen Dimethylimidazolidone Rice beziehungsweise Corn Starch oder hydrophob modifizierte Stärken (beispielsweise solche mit der INCI-Bezeichnung Aluminium Starch Octensuccinate). Die Stärke kann sowohl thermisch als auch hydrolytisch oder enzymatisch modifiziert worden sein,

wobei die Ausgangsstärke aus den bekannten Quellen, beispielsweise Mais, Kartoffeln, Süßkartoffeln, Erbsen, Bananen, Hafer, Weizen, Gerste, Reis, Sago, Tapioca, Pfeilwurz, Amarant, Kanna, Sorghum, usw., gewonnen werden kann. Besonders bevorzugte Stärkederivate sind nichtionische Stärkederivate, insbesondere mit Alkylendioxyden wie Ethylenoxyd, Propylenoxyd oder Butylenoxyd, Acetanhydrid oder Butylketendimer, und insbesondere Propylenoxyd, modifizierte nichtionische Stärkederivate. Weitere geeignete Trägermaterialien sind synthetisches Calciumsilicat, Kieselgur, Siliziumdioxid oder andere freifließende, nicht zusammenbackende Pulver.

Geeignete Verkapselungsmaterialien für die erfindungsgemäßen Pellets sind wasserlösliche oder wasserdispergierbare, filmbildende Substanzen, die in der Lage sind, aus Lösungen oder Dispersionen, sich durch Sprühtrocknung derart auf den Pellets einheitliche Filme abzuscheiden, dass von einer Ummantelung (Coating) gesprochen werden kann. Geeignete Verkapselungsmaterialien sind Cellulose-Derivate (beispielsweise Methylcellulosen), Polyethylen-Dispersionen, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polycarbonate, Polyvinylpyrrolidon, Polyester und Polyamide oder natürliche Filmbildner wie zum Beispiel Chitosan, Schellack, Oligosaccharide oder auch chinesisches Balsamharz (Kolophonium).

Als geeignete Oxidationsfarbstoffvorstufen können beispielsweise die folgenden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und mit sich selbst kuppelnden Verbindungen genannt werden:

(i) Entwicklersubstanzen: 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-

diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, allein oder im Gemisch miteinander.

(ii) Kupplersubstanzen: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-

benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol,

6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, allein oder im Gemisch miteinander.

(iii) Mit sich selbst kuppelnde Verbindungen: 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder 2-Propyl-amino-5-aminopyridin.

Unter den vorgenannten Oxidationsfarbstoffen sind die folgenden Verbindungen, alleine oder in Kombination miteinander besonders bevorzugt: 2,5-Diamino-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, Resorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, 4-Amino-m-kresol, 4-Amino-2-hydroxy-toluol, 6-Amino-m-kresol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol, 1-Naphthol, Hydroxyethyl-3,4-methylenedioxyanilin, 2,5-Diamino-phenylethanol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, Phenyl-methyl-pyrazolon, 1-Hydroxyethyl-4,5-diamino-pyrazol und 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol oder deren Salze.

Die Gesamtmenge der in den erfindungsgemäßen Pellets enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorstufen beträgt etwa 0,1 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,5 bis 50 Gewichtsprozent.

Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen können ferner auch übliche natürliche und/oder synthetische direktziehende Farbstoffe, beispielsweise sogenannte Pflanzenfarbstoffe wie Henna oder Indigo, Triphenyl-methanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe, zugesetzt werden.

Es ist jedoch auch möglich, dass die erfindungsgemäßen Pellets ausschließlich direktziehende Farbstoffe, das bedeutet ohne den Zusatz von Oxidationsfarbstoffvorstufen, enthalten.

Als geeignete synthetische Farbstoffe können beispielsweise genannt werden: Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure, 4-Nitrophenyl-aminoharnstoff, Tri(4-amino-3-methylphenyl)-carbeniumchlorid (Basic Violet 2), 1,4-Diamino-9,10-anthracendion (Disperse Violet 1), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-

dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxy-propoxy)-3-methyl-amino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Di-hydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-4-methyl-amino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Amino-ethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Amino-propyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26),

1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]-phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethyl-amino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxy-ethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(methyl-amino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-methyl-phenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyl-ammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)-azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxy-phenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57),

Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1)
(CI42040; Basic Green No. 1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-3-methyl-4-
[(4-nitro-phenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17),
4-[(4-Aminophenyl)-azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-benzol
(HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin,
6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz
(CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-
7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow
No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus
Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No.
13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)-
azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4;
Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on
(CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-
amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid
Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-
mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-
yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7),
4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzol-
sulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-
sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720;
Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2, 4-naphthalin-
disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18),
3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-
trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-
(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid
Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-
naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35),
2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-
dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-

disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-naphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-

chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalin-disulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), 3',3'',4,5,5'',6,7-Octabromphenolsulfonphtalein (Tetrabromphenolblue), 1-((4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-(2,6-dichlorphenyl)methylen)-3,5-dimethyl-4-imino-2,5-Cyclohexadien-verb mit Phosphorsäure(1:1) (Basic Blue 77), 2',4',5',7'-tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy-Spiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (Acid Red 92), N,N-Di(2-hydroxyethyl)-3-methyl-4-((4-nitrophenyl)azo)-anilin (Disperse Red 17), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (Acid Yellow 1), 4-((2-Hydroxynaphthalin-1-yl)azo)-benzolsulfonsäure-natriumsalz (Acid Orange 7), 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-2-methylphenyl)azo)-5-nitro-1,3-thiazol (Disperse Blue 106), 2,4-Dinitro-1-naphtol, 2-[(4-Aminophenyl)azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazo-3-ium-chlorid, 1-Methyl-4-((methylphenyl-hydrazono)methyl)-pyridiniummethosulfat, 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl imidazolium-chlorid, 2-((4-((4-Methoxyphenyl)amino)-phenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-Imidazol-3-ium-chlorid und 1,3-Dimethyl-2-((4-((phenylmethyl)amino) phenyl)azo)-1H-Imidazol-3-ium-chlorid, alleine oder in Kombination miteinander.

Unter den vorgenannten direktziehenden Farbstoffen sind die folgenden Verbindungen –alleine oder in Kombination miteinander- besonders bevorzugt: Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure, 4-Nitrophenyl-aminoharnstoff, Tri(4-amino-3-methylphenyl)-carbenium-chlorid (Basic Violet 2), 1,4-Diamino-9,10-anthracendion (Disperse Violet 1), 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol

(HC Blue No. 2), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitro-benzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57) und 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin sowie deren Salze.

Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe beträgt in den erfindungsgemässen Pellets etwa 0,1 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 70 Gewichtsprozent.

Weitere für die Verwendung in Haarfärbemitteln bekannte und übliche Farbstoffe sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Pellets weisen eine Vielzahl von Vorteilen auf. So sind sie absolut staubfrei, wobei die Nachteile von üblichen staubfreien, översetzten Pulvern – insbesondere die Beeinträchtigung der Produktleistung- nicht auftreten. Je nach Art und Schichtdicke des gewählten Coatingmaterials ist eine Freisetzung der Farbstoffe zu einem beliebig wählbaren Zeitpunkt möglich (retardierte Freisetzung). Ebenfalls ist der gemeinsame Einsatz von reaktiven Farbstoffen und Rohstoffen (z.B. Oxidationsmitteln wie Persulfaten und Wasserstoffperoxidsalzen oder Wasserstoffperoxidaddukten) sowie eine deutlich verbesserte Lagerstabilität gegenüber Pulvern und wässrig/alkoholischen Systemen möglich. Besonders interessant ist die Möglichkeit der unkomplizierten Erzielung von Multicolor-Effekten durch Art und Schichtdicke des gewählten Coatingmaterials, während nach dem heutigen Stand der Technik derartige Multicolor-Effekte nur durch extrem zeitaufwendige und komplizierte Techniken, wie beispielsweise Folientechniken oder Strähnentechniken, zu erzielen sind. Zudem weisen die erfindungsgemäßen Pellets eine im Vergleich zu Färbemitteln nach dem Stand der Technik (Pulver, wässrig/alkoholische Systeme) deutlich bessere Dosierbarkeit auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der vorgenannten Pellets zur Herstellung von Färbemitteln für Keratinfasern sowie ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches durch Vermischen der vorgenannten Pellets mit einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung hergestellt wird.

Als wässrige oder wässrig-alkoholische Zubereitung können sowohl Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und C1-C6-Alkoholen (z.B. Ethanol

oder Isopropanol) oder eine übliche Wasserstoffperoxidlösung oder Wasserstoffperoxidemulsion als auch ein übliches Haarreinigungsmittel, Haarkonditionierungsmittel oder Haarfestigungsmittel verwendet werden.

Die Zusammensetzung derartiger Zubereitung ist bekannt und kann den einschlägigen Kosmetiklehrbüchern, beispielsweise Karlheinz Schrader, „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, entnommen werden.

In dem erfindungsgemäßen Färbemittel können beispielsweise Antioxidantien wie zum Beispiel Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethylendiaminetetraacetat oder Nitriloessigsäure, in einer Menge von bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöle können in der erfindungsgemäßen Farbträgermasse in einer Menge von bis zu etwa 1 Gewichtsprozent enthalten sein. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel für derartige Mittel übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Verdickungsmittel, beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure, Pflanzen-Gums, Algenpolyasaccharide, amphiphile Assoziativverdicker, desweiteren Konservierungsstoffe; Komplexbildner; Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen; Alkalisierungsmittel (z.B. Ammoniumsalze oder Aminosäuren wie Glycin und Alanin); sowie Pflegestoffe, wie kationische Polymere oder Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Vitamine, Pantothersäure und Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Die Oxidationsfarbstoffvorstufen enthaltenden Färbemittel werden in Kombination mit einem oder mehreren bekannten chemischen Oxidationsmitteln, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder dessen Salzen oder Addukten sowie Persulfaten wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat, verwendet, oder durch Luftoxidation (ggfs. in Gegenwart geeigneter Enzyme oder Katalysatoren) aktiviert.

Falls eine gleichzeitige Aufhellung und Färbung der Faser gewünscht wird, können auch Färbemittel auf der Basis von direktziehenden Farbstoffen – soweit diese ausreichend oxidationsstabil sind – in Kombination mit einem oder mehreren bekannten Oxidationsmitteln, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder dessen Salzen oder Addukten sowie Persulfaten wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat verwendet werden.

Ebenso können die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Pellets Ammoniumcarbonate wie beispielsweise Ammoniumhydrogencarbonat oder Aminosäuren und deren Salze wie beispielsweise Natriumglycinat enthalten, um so eine gleichzeitige Aufhellung der Faser zu erreichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne diesen jedoch einzuschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-Verfahren

In einem Glatt-Wirbelschichtgranulator und Coater wird die folgende Mischung A bei einer Zulufttemperatur von 90 °C und einer Luftmenge von 18 m³/h auf eine Produkttemperatur von 34 °C erwärmt.

Mischung A

381,2 g	4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol
101,0 g	2-((2-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitro-phenol
100,0 g	Corn Starch (Maisstärke)

Anschließend wird eine 20 %ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung („Sprühlösung“) mit einer Anfangs-Sprührate von 8 g/min und einem Sprühluftdruck von 0,5 bar auf diese Mischung aufgesprüht. Im Verlauf des Granulierprozesses werden die Sprührate auf 12 g/min und die Zulufttemperatur auf 100 °C erhöht, wobei die Luftmenge auf max. 30 m³/h gesteigert wird. Die Produkttemperatur wird während des gesamten Verfahrens auf etwa 30-31 °C gehalten. Nach dem Auftrag von 310 g werden die Pellets bei einer max. Produkttemperatur von 57 °C getrocknet, anschließend auf etwa 30 °C abgekühlt und gesiebt.

Beispiel 2: Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie**Mischung A**

1896 g	4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol
504 g	2-((2-Hydroxyethyl)amino)-4,6-dinitro-phenol
800 g	mikrokristalline Cellulose
800 g	Corn Starch (Maisstärke)

Die Mischung A wird in einem Vertikalgranulierer (Rotordrehzahl = etwa 150 U/min; Zerkackerdrehzahl = etwa 1000 U/min) 1 Minute lang vermischt und anschließend mittels einer Zweistoffdüse unter weiterem Mischen mit 2091 g einer 6 %igen wässrigen Hydroxypropylmethylcellulose-Lösung besprüht. Die so erhaltene Masse wird mittels eines Extruders Typ BR 200

(Drehzahl = 27 U/min; SiebØ: 1,0 mm) bei einer Produkttemperatur von etwa 30 °C extrudiert. Anschließend wird das so erhaltene Material in einem Pelletizer Typ P 50 1 Minute lang bei 550 U/min verrundet und sodann in einem Glatt-Vertikalgranulierer bei einer Zulufttemperatur von 70 °C und einer Luftmenge von etwa 60-90 m³/h sowie einer max. Produkttemperatur von 51 °C getrocknet.

In einem Glatt-Wirbelschichtgranulator und Coater werden 1500 g der getrockneten Farbstoffpellets bei einer Zulufttemperatur von etwa 50 °C und einer Luftmenge von 75 m³/h auf eine Produkttemperatur von 39-40 °C erwärmt. Sodann werden die Pellets bei einer Sprühdrate von 5 g/min und einem Sprühluftdruck von 2,5 bar mit einer 10 %igen wässrigen Hydroxypropylmethylcellulose-Lösung besprüht, wobei im Verlauf des Prozesses die Sprühdrate auf 8,5 g/min erhöht wird. Nach dem Aufbringen von 2215 g der Sprühlösung, entsprechend einem 14 %igen Feststoffauftrag, wird bei einer Produkttemperatur von max. 51 °C (Zulufttemperatur = etwa 70 °C) erneut getrocknet, anschließend auf etwa 27 °C abgekühlt und gesiebt.

[Alternativ können Trocknung und Coating bzw. Granulierung, Trocknung und Coating auch in einem gemeinsamen Arbeitsschritt erfolgen.]

Beispiel 3: Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie;
Nuance Gold

Mischung A

2400 g	2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol
800 g	mikrokristalline Cellulose
800 g	Corn Starch (Maisstärke)

Die Mischung A wird in Analogie zu Beispiel 2 pelletiert, jedoch unter Verwendung einer 5,6 %igen wässrigen Hydroxypropylmethylcellulose-Lösung als Coating-Mittel.

Beispiel 4: Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie; Nuance Rot/Mahagoni

Mischung A

1896 g	3-Nitro-p-hydroxyethylaminophenol
504 g	2-Hydroxyethyl-pikraminsäure
800 g	mikrokristalline Cellulose
800 g	Kartoffelstärke

Die Herstellung erfolgt in Analogie zu Beispiel 2 jedoch wird eine 6,25 %ige wässrige Hydroxymethylcellulose-Lösung als Coating-Mittel verwendet.

Beispiel 5: Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudiertechnologie

Mischung A

1411 g	2,5-Diamino-toluol-sulfat
636 g	4-Amino-2-hydroxytoluol
353 g	2-Amino-4-(β -hydroxyethylamino)-anisol-sulfat
794 g	Ascorbinsäure
1058 g	Natriumsulfit
800 g	Hydroxypropylcellulose
1300 g	Maisstärke

Die Herstellung erfolgt in Analogie zu Beispiel 2 jedoch wird eine 5,625 %ige wässrige Hydroxypropyl-methylcellulose-Lösung als Coating-Mittel verwendet.

Beispiel 6: Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-Verfahren

Mischung A

7,2 g	5-Amino-2-methyl-phenol
16,0 g	2,5-Diamino-toluol-sulfat
4,0 g	2-Amino-4-(β -hydroxyethylamino)-anisol-sulfat
3,0 g	Ascorbinsäure
4,0 g	Natriumsulfit
965,8 g	Hydrolyzed Corn Starch (Oligosaccharid)

Die Mischung wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 563 g einer 20%igen wässrigen Polyvinylpyrrolidon-Lösung pelletiert.

Beispiel 7: Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-Verfahren

Mischung A

870 g	Dextrose
-------	----------

Mischung B (Dispersion)

30 g	2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol
500 g	20%ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung (M = 30000 g/mol)

Die Mischung wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise pelletiert, wobei jedoch als Sprühlösung die vorstehend beschriebene Mischung (B) verwendet wird.

Beispiel 8: Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-Verfahren

Mischung A

693,7 g Dextrose

Mischung B (Dispersion)

20,8 g 4-(β -Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol
5,5 g 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure
400,0 g 20%ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung
(M = 30000 g/mol)

Die Mischung wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise pelletiert, wobei jedoch als Sprühlösung die vorstehend beschriebene Mischung (B) verwendet wird.

Beispiel 9: Herstellung von Farbstoffpellets im Top-Spray-Verfahren

Mischung A

721,6 g Dextrose

Mischung B (Dispersion)

17,0 g 2,5-Diamino-toluol-sulfat
2,0 g Resorcin
7,6 g 2-Methylresorcin

24

2,2 g	2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol
2,4 g	6-Amino-m-kresol
0,2 g	4-Amino-2-hydroxytoluol
3,0 g	Ascorbinsäure
4,0 g	Natriumsulfit
80,0 g	Alanin
60,0 g	Glycin
500,0 g	20%ige wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung (M = 30000 g/mol)

Die Mischung (A) wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise pelletiert, wobei jedoch als Sprühlösung die vorstehend beschriebene Mischung (B) verwendet wird.

Beispiel 10: Cremeförmiges Haarfärbemittel

Cremebasis

8,70 g	Cetylstearylalkohol
2,30 g	Glycerylstearat (selbstemulgierend)
0,80 g	Lanolin
3,80 g	Lanolinalcohol
1,42 g	Natriumcetylstearylsulfat
0,07 g	Formaldehyd
0,01 g	Tocopherol
0,20 g	Parfüm
10,00 g	Ammoniak
ad 100,00 g	Wasser

Die vorstehende Cremebasis wird im klassischen Heiß-Emulgiervorgang hergestellt und vor der Anwendung mit den Farbstoffpellets gemäß einem der Beispiele 1, 2, 3, 7 oder 8 im geeigneten Verhältnis in einer Färbeschale oder Schüttelflasche vermischt.

Beispiel 11: Oxidationshaarfärbemittel

Wasserstoffperoxidemulsion

9,00 g	Wasserstoffperoxid
1,80 g	Cetylstearylalcohol
3,30 g	Polyvinylpyrrolidon/Styrol-Copolymer
0,20 g	Dinatriumphosphat
0,20 g	Natriumlaurylsulfat
0,10 g	Salicylsäure
0,08 g	Phosphorsäure
ad 100,00 g	Wasser

Die vorstehende Wasserstoffperoxidemulsion wird im klassischen Heiß-Emulgiervorgang hergestellt. Unmittelbar vor der Anwendung wird diese Wasserstoffperoxidemulsion mit Farbstoffpellets gemäß Beispiel 5,6 oder 9 in einer Färbeschale oder Schüttelflasche vermischt.

Alle Prozentangaben stellen , soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

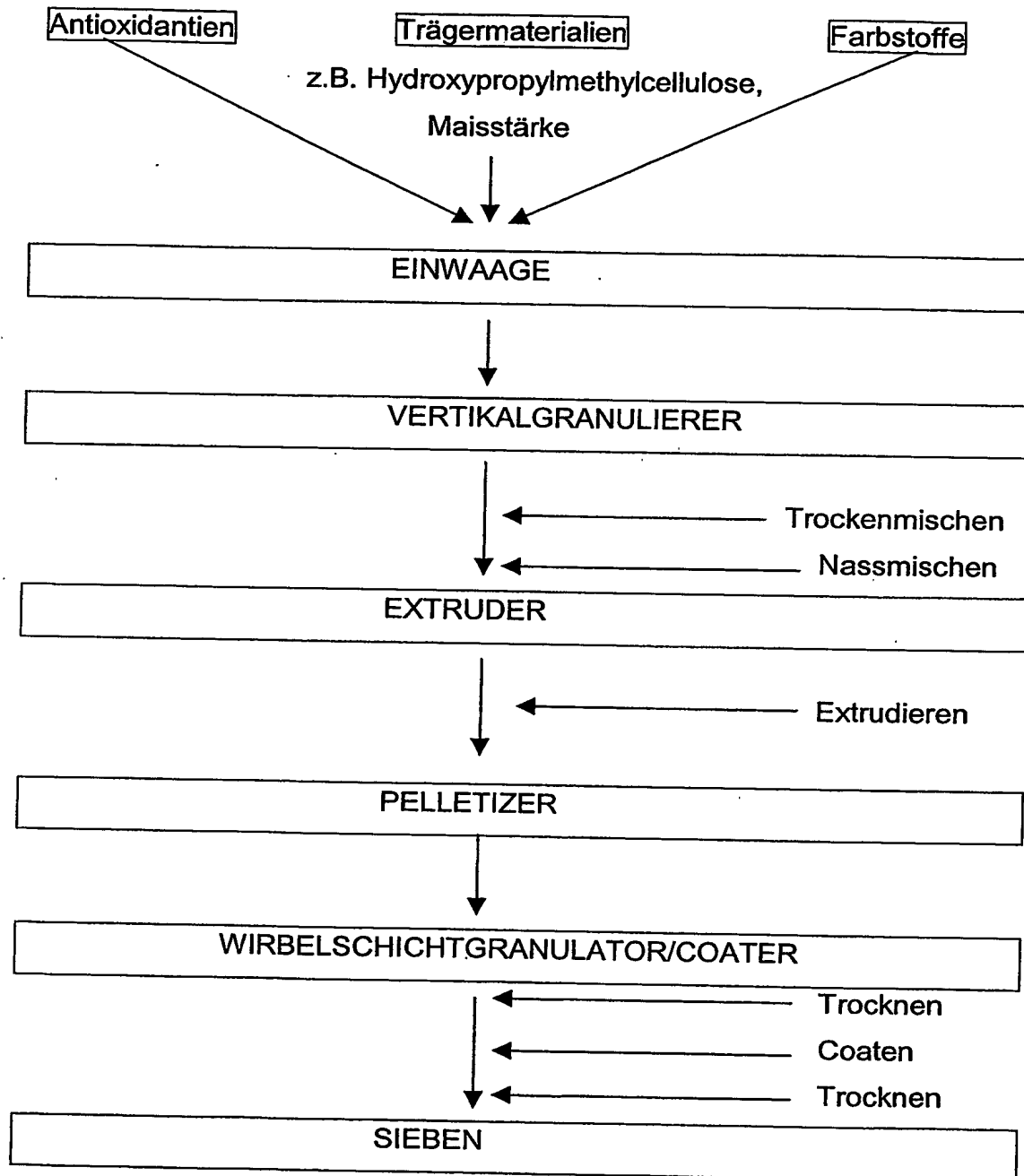
1. Farbstoffhaltiger Pellet, dadurch gekennzeichnet, dass er durch homogenes Vermischen eines mindestens einen natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff enthaltenden Ausgangsstoffes mit einem geeigneten Trägermaterial und anschließende Beschichtung mit einem geeigneten Verkapselungsmaterial erhalten wird.
2. Farbstoffhaltiger Pellet, dadurch gekennzeichnet, dass er durch Beschichtung eines geeigneten Trägermaterials mit einer Mischung aus mindestens einem natürlichen und/oder synthetischen Farbstoff und mindestens eines geeigneten Verkapselungsmaterials erhalten wird.
3. Pellet nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus Polyvinylpyrrolidon, Dextrose, Oligosacchariden, mikrokristallinen Cellulose-Derivaten, physikalisch beziehungsweise chemisch modifizierten Stärken oder Stärkederivaten, synthetischem Calciumsilicat, Kieselgur, Siliziumdioxid oder andere freifließenden, nicht zusammenbackenden Pulvern.
4. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus Polyvinylpyrrolidon, Dextrose, Oligosacchariden, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Nonoxynol-Hydroxyethylcellulose und Cetyl-Hydroxyethylcellulose und mit Propylenoxid modifizierten nichtionischen Stärkederivaten.
5. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verkapselungsmaterial ausgewählt ist aus Cellulose-Derivaten, Polyethylen-Dispersionen, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkoholen,

Polyvinylpyrrolidonen, Polycarbonaten, Polyestern, Polyamiden oder natürlichen Filmbildnern.

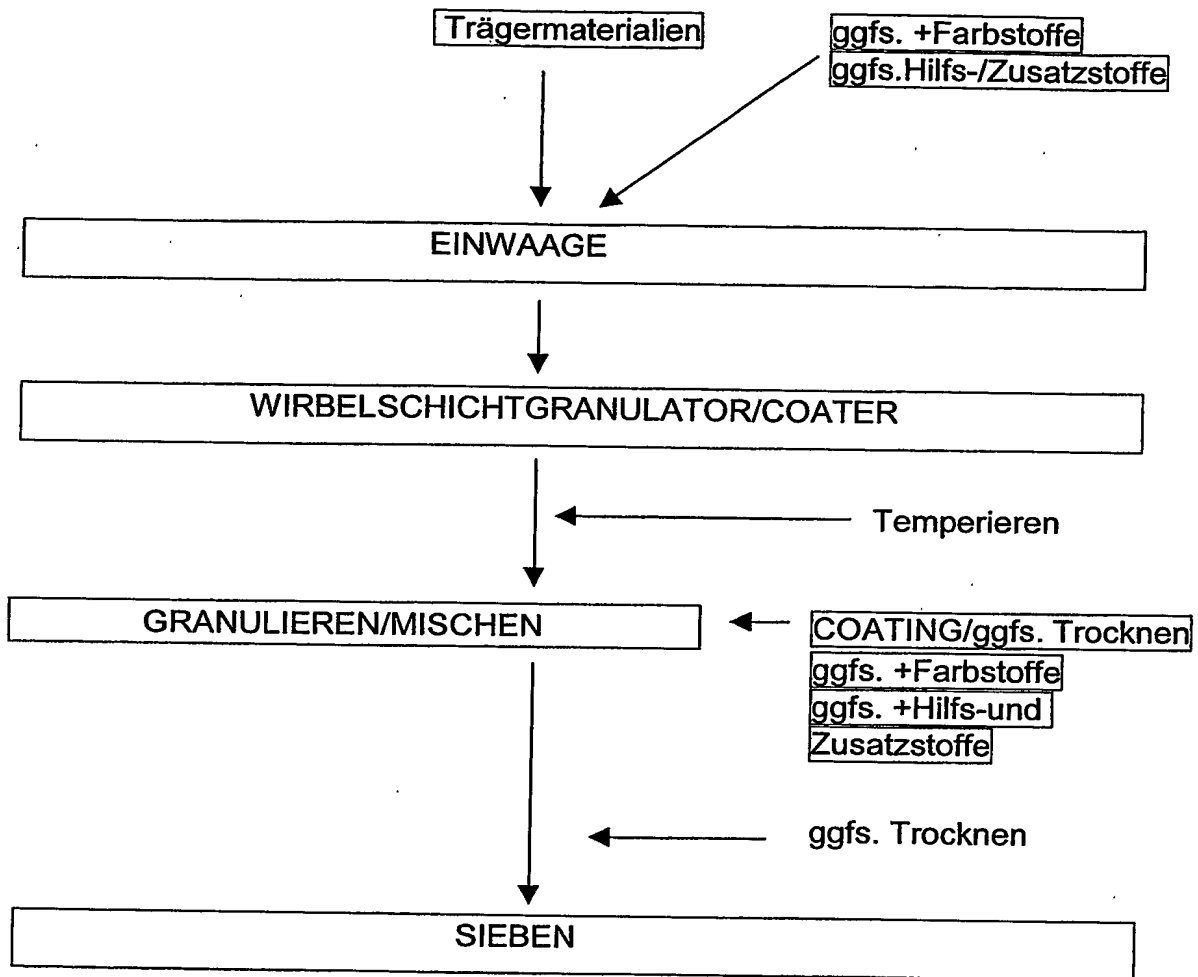
6. Pellet nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der natürliche Filmbildner ausgewählt ist aus Chitosan, Schellack, Oligosacchariden oder auch chinesisches Balsamharz.
7. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ausgewählt ist aus Oxidationsfarbstoffvorstufen und direktziehenden Farbstoffen.
8. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, Resorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, 4-Amino-m-kresol, 4-Amino-2-hydroxy-toluol, 6-Amino-m-kresol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol, 1-Naphthol, Hydroxyethyl-3,4-methylendioxyanilin, 2,5-Diamino-phenylethanol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, Phenyl-methyl-pyrazolon, 1-Hydroxyethyl-4,5-diamino-pyrazol und 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol oder deren Salzen.
9. Pellet nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ausgewählt ist aus Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Hydroxyethyl-pikraminsäure, 4-Nitrophenyl-aminoharnstoff, Basic Violet 2, Disperse Violet 1, HC Blue No. 2, HC Blue No. 12, HC Red No. 13, HC Red No. 3, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, HC Red No. 10, HC Red No. 11, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, HC Yellow No. 13, Basic Blue No. 99, Basic Brown No. 16, Basic Brown No. 17, Basic Red No. 76, Basic Yellow No. 57 und 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin sowie deren Salzen.

10. Mittel zur Färbung von Keratinfasern, erhalten durch Vermischen mindestens eines farbstoffhaltigen Pellets gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige oder wässrig-alkoholische Zubereitung ausgewählt ist aus Wasser, Gemischen aus Wasser und C1-C6-Alkoholen, Wasserstoffperoxidlösungen oder Wasserstoffperoxidemulsionen, Haarreinigungsmitteln, Haarkonditionierungsmitteln und Haarfestigungsmitteln.
12. Verwendung eines farbstoffhaltigen Pellets gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Färbemittels für Keratinfasern.

Anlage 1: **Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpellets mittels Extrudertechnologie**



Anlage 2: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpellets mittels
Top-Spray-Verfahren



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 630 643 A (GOLDWELL AG) 28 December 1994 (1994-12-28) page 3, line 40 - line 47; claim 1; example 5	1, 3, 4, 7, 9-12
Y	DE 42 33 874 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 14 April 1994 (1994-04-14) page 3, line 33 - line 43	1-12
Y	EP 0 689 867 A (OREAL) 3 January 1996 (1996-01-03) page 2, column 6, paragraph 2; claims 5, 7; examples 1, 2	1-12
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2004

Date of mailing of the international search report

14/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MÄGDEFESSEL-HERMANN, K.: "Frischer Wind im Produkt-Design (Wirbelschicht-Coating, Techniktrend)" CHEMIE PRODUKTION, 'Online! no. 9, 2002, XP002293838 HOME > PRESSE > PRESSESPIEGEL (FA. GLATT) Retrieved from the Internet: URL:http://www.glatt.de/d/11_presse/11_03_11.htm> 'retrieved on 2004-08-25! the whole document	1-12
X	WO 99/42087 A (EGYT GYOGYSZERVEGYESZETI GYAR ; LADY BLANKA (HU); PATAKI KAROLY (HU);) 26 August 1999 (1999-08-26) claim 12; examples 2-4	2-5,7
X	EP 0 525 389 A (MERZ & CO GMBH & CO) 3 February 1993 (1993-02-03) claims 1-4; example 3	2-7
X	EP 0 322 461 A (NIPPON KAYAKU KK) 5 July 1989 (1989-07-05) the whole document	1,3-7, 10,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1973-62612U XP002293756 & JP 48 049935 A (HO-E-CO LTD) 14 July 1973 (1973-07-14) abstract	1-12
A	DE 39 10 275 C (BAYER AG) 18 October 1990 (1990-10-18) the whole document	1-12
A	GB 576 100 A (ICI LTD; CECIL EDWIN HENRY BAWN; ERNEST GORDON COCKBAIN) 19 March 1946 (1946-03-19) the whole document	1-12
A	GB 1 086 150 A (SMITH KLINE FRENCH LAB) 4 October 1967 (1967-10-04) page 1, left-hand column, paragraph 2 - right-hand column, paragraph 1; claims; examples	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0630643	A	28-12-1994	AT 125692 T DE 59400008 D1 DK 630643 T3 EP 0630643 A1 ES 2078129 T3 US 6302920 B1	15-08-1995 07-09-1995 04-12-1995 28-12-1994 01-12-1995 16-10-2001
DE 4233874	A	14-04-1994	DE 4233874 A1	14-04-1994
EP 0689867	A	03-01-1996	FR 2720645 A1 AT 173180 T CA 2150446 A1 DE 69505896 D1 DE 69505896 T2 EP 0689867 A1 ES 2123927 T3 JP 8080429 A US 5611973 A	08-12-1995 15-11-1998 04-12-1995 17-12-1998 01-04-1999 03-01-1996 16-01-1999 26-03-1996 18-03-1997
WO 9942087	A	26-08-1999	HU 9800369 A1 AU 2540499 A WO 9942087 A2 PL 343268 A1 SK 11882000 A3	28-08-2000 06-09-1999 26-08-1999 13-08-2001 18-01-2001
EP 0525389	A	03-02-1993	DE 4122217 A1 AT 138264 T CA 2072933 A1 DE 59206345 D1 DK 525389 T3 EP 0525389 A2 ES 2087349 T3 GR 3020008 T3 JP 3350559 B2 JP 5200099 A US 5288501 A	14-01-1993 15-06-1996 05-01-1993 27-06-1996 17-06-1996 03-02-1993 16-07-1996 31-08-1996 25-11-2002 10-08-1993 22-02-1994
EP 0322461	A	05-07-1989	JP 1009272 A EP 0322461 A1 WO 8900183 A1 US 5017195 A	12-01-1989 05-07-1989 12-01-1989 21-05-1991
JP 48049935	A	14-07-1973	NONE	
DE 3910275	C	18-10-1990	DE 3910275 C1 CH 678729 A5 FR 2645164 A1 GB 2230533 A , B	18-10-1990 31-10-1991 05-10-1990 24-10-1990
GB 576100	A	19-03-1946	NONE	
GB 1086150	A	04-10-1967	US 3390049 A BE 673869 A DE 1492156 A1	25-06-1968 16-06-1966 18-12-1969

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 630 643 A (GOLDWELL AG) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Seite 3, Zeile 40 - Zeile 47; Anspruch 1; Beispiel 5	1, 3, 4, 7, 9-12
Y	DE 42 33 874 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 14. April 1994 (1994-04-14) Seite 3, Zeile 33 - Zeile 43	1-12
Y	EP 0 689 867 A (OREAL) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Seite 2, Spalte 6, Absatz 2; Ansprüche 5, 7; Beispiele 1, 2	1-12

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	MÄGDEFESSEL-HERMANN, K.: "Frischer Wind im Produkt-Design (Wirbelschicht-Coating, Techniktrend)" CHEMIE PRODUKTION, 'Online! Nr. 9, 2002, XP002293838 HOME > PRESSE > PRESSESPIEGEL (FA. GLATT) Gefunden im Internet: URL: http://www.glatt.de/d/11_presse/11_03_11.htm > 'gefunden am 2004-08-25! das ganze Dokument	1-12
X	WO 99/42087 A (EGYT GYOGYSZERVEGYEZSETI GYAR ; LADY BLANKA (HU); PATAKI KAROLY (HU);) 26. August 1999 (1999-08-26) Anspruch 12; Beispiele 2-4	2-5,7
X	EP 0 525 389 A (MERZ & CO GMBH & CO) 3. Februar 1993 (1993-02-03) Ansprüche 1-4; Beispiel 3	2-7
X	EP 0 322 461 A (NIPPON KAYAKU KK) 5. Juli 1989 (1989-07-05) das ganze Dokument	1,3-7, 10,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1973-62612U XP002293756 & JP 48 049935 A (HO-E-CO LTD) 14. Juli 1973 (1973-07-14) Zusammenfassung	1-12
A	DE 39 10 275 C (BAYER AG) 18. Oktober 1990 (1990-10-18) das ganze Dokument	1-12
A	GB 576 100 A (ICI LTD; CECIL EDWIN HENRY BAWN; ERNEST GORDON COCKBAIN) 19. März 1946 (1946-03-19) das ganze Dokument	1-12
A	GB 1 086 150 A (SMITH KLINE FRENCH LAB) 4. Oktober 1967 (1967-10-04) Seite 1, linke Spalte, Absatz 2 - rechte Spalte, Absatz 1; Ansprüche; Beispiele	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0630643	A	28-12-1994	AT 125692 T DE 59400008 D1 DK 630643 T3 EP 0630643 A1 ES 2078129 T3 US 6302920 B1	15-08-1995 07-09-1995 04-12-1995 28-12-1994 01-12-1995 16-10-2001
DE 4233874	A	14-04-1994	DE 4233874 A1	14-04-1994
EP 0689867	A	03-01-1996	FR 2720645 A1 AT 173180 T CA 2150446 A1 DE 69505896 D1 DE 69505896 T2 EP 0689867 A1 ES 2123927 T3 JP 8080429 A US 5611973 A	08-12-1995 15-11-1998 04-12-1995 17-12-1998 01-04-1999 03-01-1996 16-01-1999 26-03-1996 18-03-1997
WO 9942087	A	26-08-1999	HU 9800369 A1 AU 2540499 A WO 9942087 A2 PL 343268 A1 SK 11882000 A3	28-08-2000 06-09-1999 26-08-1999 13-08-2001 18-01-2001
EP 0525389	A	03-02-1993	DE 4122217 A1 AT 138264 T CA 2072933 A1 DE 59206345 D1 DK 525389 T3 EP 0525389 A2 ES 2087349 T3 GR 3020008 T3 JP 3350559 B2 JP 5200099 A US 5288501 A	14-01-1993 15-06-1996 05-01-1993 27-06-1996 17-06-1996 03-02-1993 16-07-1996 31-08-1996 25-11-2002 10-08-1993 22-02-1994
EP 0322461	A	05-07-1989	JP 1009272 A EP 0322461 A1 WO 8900183 A1 US 5017195 A	12-01-1989 05-07-1989 12-01-1989 21-05-1991
JP 48049935	A	14-07-1973	KEINE	
DE 3910275	C	18-10-1990	DE 3910275 C1 CH 678729 A5 FR 2645164 A1 GB 2230533 A ,B	18-10-1990 31-10-1991 05-10-1990 24-10-1990
GB 576100	A	19-03-1946	KEINE	
GB 1086150	A	04-10-1967	US 3390049 A BE 673869 A DE 1492156 A1	25-06-1968 16-06-1966 18-12-1969